

热分析曲线图谱集

REFENXTQUXIAN
TUPUJL

江苏省江阴长泾仪器厂

0 657.77-64
W 67
C.3

热分析曲线图谱集

匈牙利技术大学应用化学系 G 立培特博士总编辑

翁祖琪译

江苏省江阴长泾仪器厂

前 言

在我国社会主义革命和社会主义建设的新时期，以英明领袖华主席为首的党中央向全国人民发出了为在本世纪末实现四个现代化而奋斗的伟大号召。科学的春天来到了祖国大地。为了加速四个现代化的实现，为了繁荣祖国的科学技术，我厂在北京玻璃钢研究所等单位的大力协助下，研制了我国第一台“多样品差热分析仪”。为了赶超世界先进水平，北京玻璃钢研究所翁祖琪同志翻译了这本《热分析曲线图谱集》。这本《热分析曲线图谱集》为我厂的“多样品差热分析仪”的调试和鉴定提供了重要的依据。

作为高温动力学和热力学近代研究方法的差热分析，在科研、生产实践中的应用日益广泛，但该方法本身的特点，迫切需要统一的比较标准，以克服因实验条件不同实验结果无法比较、无法相互利用的困难。《热分析曲线图谱集》正是适应这种需要而出现的，它为国际间热分析工作者互通技术情报、互相利用实验结果提供了桥梁。我们期望它为我国化学肥料、地质矿物、金属冶炼、陶瓷、水泥、粘土、玻璃、药物、塑料、合成橡胶、玻璃纤维增强塑料等生产部门以及科研单位、大专院校的热分析工作者，提供有益的参考。

在本书的校对工作中，得到了天津大学何国超同志、哈尔滨建筑工程学院孙庆琨同志、赵相廷同志的热情帮助，我们谨表深切地谢意。

在翻译、审校本书的过程中，因时间仓促错误难免，诚恳地希望读者批评指正。

江 阴 长 泾 仪 器 厂

一九七八年六月二十五日

序 言

廿年来热分析方法迅速发展，并已获得了极其广泛的实际应用。现今，热分析方法已成为研究和常规分析中的重要工具。

了解热分析的机理和仪口的出现已有较长的时间，但方法的发展和应用时间还不长，这说明是由方法本身的特点所造成的结果，由于热分析方法与其它方法相比，实验条件对结果有较大的影响。因此所得结果通常是不可能比较的。更由于使用仪口的类型和装置不同，许多研究者所得数据资料在相互使用时迁到了困难。

即使是最广泛使用的两种热分析方法——热重方法(TGA)和差热分析方法(DTA)所得结果的相互比较，也是很困难的。同一试样同时缺少适当的仪口而迟迟不能发展。

匈牙利研究工作者发展了一种综合图谱仪(Derivatograph)实质上解决了这些问题[F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Z. anal. Chem. 160, 241 (1958); Talanta 13, 1405 (1966)]，使同时这两种方法成为可能。综合图谱仪还能对热重曲线进行微分分析(DTG)，所得热失重微分曲线能检出和分离热分析中经常迁到的重叠过程，从而提高了测定的精确度。

继综合图谱仪后，其他同时能测定的仪口也相继出现，至今已普及于国际市场。

由于热分析事业的飞速发展，迫切需要连续出版一套图谱集，以助于从事热分析的研究人员和化学工作者们参阅。

在第一卷之后，这套图谱集要扩大范围，收集工作发展为国际间的协作（除了综合图谱仪外的其他仪口也收集进本图谱集），编成手册而使用在各国间，并将更好地为日益增加的热分析工作者们服务。

本集是正在广泛的编写的著作中的一部分。计划著作的第一部分是理论论述部分，而其第二部分为热分析的测定技术和实际问题。因此，在本图谱集中将略去理论部分而能涉及到的实际问题部分的论述，只列成常用的图表形式。

虽然，仪口的联合使用能消除方法本身的误差，但实验条件的改变，仍可能带来很大的偏差。

为了说明记录条件导致的偏差，这图谱集标出了一种物质取不同实验条件下的几条曲线。这些谱图经过精心复制并编绘成本图谱集。

实验条件的选择似乎较为任意。可是，选择时必须考虑实际使用和可能性，并参照国际热分析委员会(ICTA)的推荐。

通常情况下，试样量和加热速度是对热分解过程和热分解曲线形状影响最大的两个因素。若增加试样量和加热速度，分解过程向较高温度漂移。我们选择的实验条件尽量使读者对这两个因素的影响情况有清晰的了解。

选用的试样量有两种：一种试样称量约为另一种试样称量的五倍到十倍，较多试样量可

能完全掩盖了热电偶。这样只要试验物质的其他性能允许的话，试样取样量或比常规分析大得多，或比常规分析小得多的两种情况下进行试验。

测绘记录出的热分析曲线有两种加热速度。较少的试样量使用慢的加热速度（图谱集中的第一种情况）。研究无机物质时，一般地，最高温度达1000℃左右，加热速度为3℃/分；而研究有机物质时，热分析温度上限较低，加热速度为1℃/分。

在取样量较大时，无机物质的加热速度经常取用10℃/分；而对于有机物质，其加热速度为3℃/分（图谱集中的第二种情况）。

同向改变这两种重要操作条件，则热分析的波形经常地恰好在这两个极限值的范围内。读者们将发现正常实验条件下记录得到的曲线也恰在图谱集的这个范围内，更进一步显示出了本图谱集的优点。

必须进一步指出，在两种不同实验条件下记录得到的曲线其分解过程实际上也会不同。例如，众所周知当加热速度较慢，并且使用较少的试样时，通常的选择性较高；当较快的加热速度和取样量较多时，并不能分离出单一的过程。分解生成的产物经常可以还原其残存物质，紧接这暂时的还原过程，在较高温度下能发生氧化反应。在条件（I）和条件（II）下记录的图谱充分说明了这种情况，并给读者以有价值的传报（在某些情况下，也收集了进一步实验条件下记录的图谱，例如在 NH_4NO_3 的试验中）。

除了已讨论过的实验影响条件外，其他因素也影响热分解曲线。在某些情况下将分别地叙述，例如在空气和氮气气氛中其热分解过程完全不同。

少数情况下，个别的图谱会突出分解曲线的特征部分。因此，例如对于含结晶水的化合物，从化合物的结构中完全脱去水份的形式可能引起特别的兴趣。

我们遵循的原则是尽可能在图纸上清晰地表示出记录的图谱。因此许多曲线的横坐标是不均分的。横坐标的分度选择是根据物质的重量变化，因为这样更容易突出物质的变化。

在绘制图谱时：

(a) 热重曲线（TG）通常标成试样重量变化的百分比，以10个等分组成为最好的表示形式。

(b) 给出的热差重（DTG）曲线的单位是mg/分。

在给定条件下用乙醇蒸发对各种仪器进行校正，可以标出各种仪器在不同灵敏度时记录谱线的相应的mg/分。因此，热差重曲线也具有相应的量纲。

(c) 对于差热分析（DTA）曲线，画出了参照于0℃的温度差值，单位是℃。

当我们要计标出差热分析曲线某一点的温度相差值时，y轴上的读数必须乘以下列表中的因次。

0℃	1.000
50℃	0.847
100℃	0.768
150℃	0.706
200℃	0.662
250℃	0.633
300℃	0.617

350℃	0.600
400℃	0.589
450℃	0.577
500℃	0.566
550℃	0.555
600℃	0.545
650℃	0.539
700℃	0.533
750℃	0.522
800℃	0.517
850℃	0.511
900℃	0.505
950℃	0.494
1000℃	0.488
1050℃	0.477
1100℃	0.474
1150℃	0.471

在差热分析曲线的校正中〔Periodica Polytechn. Chem. 14, 141 (1970)〕,在一定条件下,试样和参考物质之间产生温度差值,仪口的特征常数可从这个相差值的大小计算得出。因此,各个不同仪口记录的曲线也能以统一的方法表示出来。

在序言后面的附录中以表格的形式列出了一些从热性质研究和热量计标的角度认为是很重要的参数。国际热分析委员会(ICTA)标准化委员会已推荐了这些对所有类型仪口并不相同,但对某一台仪口可以固定它的形响参数。这个附录列出了某一给定仪口中测温温度热电偶的位置,试样腔的排列和大小,坩埚的壁厚和形状,记录的形式等等。

为了使收集的图谱统一和可以比较起见,根据国际热分析委员会的推荐和实际情况固定了某些实验条件。这些数据不再列在图谱版百中,而罗列如下:

- (a) 测试的试样,在测试前不必经过热处理,而保持在干燥空气状态中。
- (b) 试样的粒度大小,用通过63微米筛的细末下分。
- (c) 经1500℃转变成的 α -Al₂O₃取作参考物质。

倘若由于种种原因,使用了不在此序言中规定的条件,则标注在图谱的版百上。(例如热处理过的试样,其他粒度大小,其他参考物质或者不同制备方法的参考物质)。

在每一实例中,第一种条件下记录得的图谱画成虚线线条(原著中为红色线条,为节省制版时的套版手续,改制作虚线线条。译者注),而在第二种条件下记录得的图谱画成细实线线条。实验条件的变化(例如试样另,加热速度,气氛,参考物质,坩埚,记录机构等)经常如实地列在图谱的说明版百上,象同时测温热重(TG),差热分析(DTA)和热差重(DTG)曲线的仪口的类型一样。

热重(TG)灵敏度是指在给定情况下使天平的指针从一端偏移至另一端时,重量的变化(单位为mg)。如果知道记录仪口的工作状态的话,就能推断出原来曲线的形状。热差重

(DTG) 和差热分析 (DTA) 方法的灵敏度并不提供其它类型仪器工作时的数据, 而仅仅是测试仪工作特征的指示。可是, 这些数据对于同一类型仪器是有用的。

除了这些数据外, 还注明了物质的制备公司, 化合物的分子量, 化学组成和纯度; 而对于市场上没有供应的样品, 则给出了制备的条件; 对于炉试样, 工业产品和有机物质等则均标明其产地、其他特殊规格和结构型式。

对于炉, 我们列出了国际标准组织 (IS C) 规定的炉分类系统编号数, 根据炉的各种性质自1954年以来已使用了这些编号数。

“说明”栏内补充了一些资料。在栏内叙述了一些提醒读者在分析时应注意到的经验 (例如物质从坩埚内鼓泡而溢出, 放出气体是否有腐蚀性等等)。我们希望引起读者注意到这些特殊因素, 从而使实验者更好地选择实验条件。

若图谱已比较清楚, 在这个前提下, 只简要地并图解说明这些过程。必须强调指出, 在此栏里我们并不作完全的说明, 因为完全的说明对每个实例都须作特别的研究。我们的目的仅给读者一个非常简要的情况介绍。

在“参考文献”栏内, 仅提出涉及该样品的几篇热分析报告, 肯定是不完全的。不管怎样, 已经收集涉及该试样综合热分析研究的参考文献。

“说明”和“参考文献”栏是为了使读者参照自己的实验, 这两栏都印刷在图谱的后面。

考虑到根据各自系统重行分类, 为此, 在左上角留下一个空框 (译者注: 译本不 设 空 栏)。

在每一实例中, 绘制图谱的作者和工作单位写在篇幅的最下面。

我们的计划要继续出版图谱集, 并希望将能对从事热分析的工作者提供指导和帮助。

我们利用这个机会提请注意活动在热分析领域科学工作者们注意到联系工作的可能性。同事们的意见可写信给编辑者。将答复所需要了解的问题。

博士 G. Liptay

1970.10.15 布达佩斯

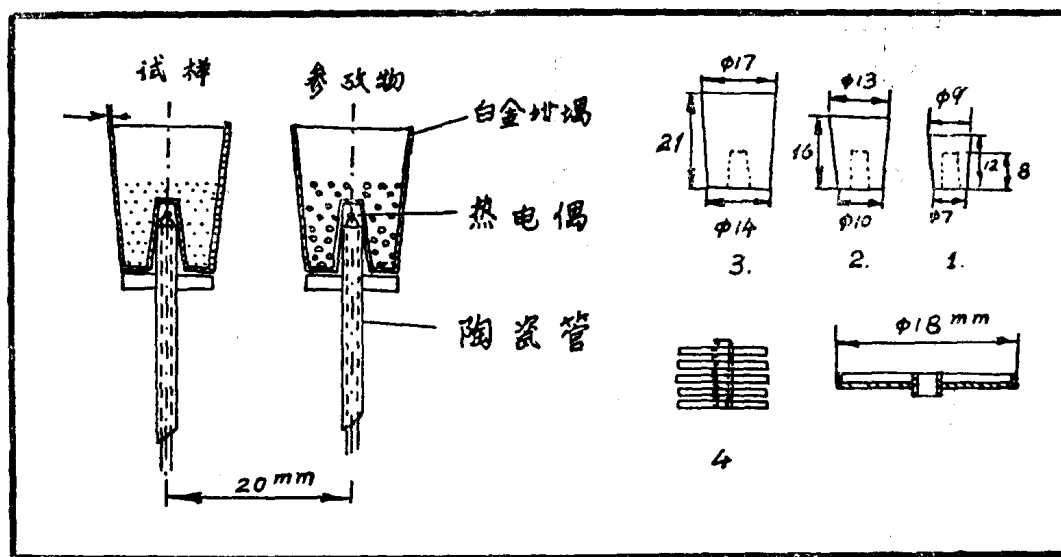
附录一 热重 (TG), 差热分析 (DTA) 和热差重 (DTG) 同时测试的综合图谱仪的技术资料。

热电偶: 铂—铂/铑

热电偶的安排: 插在坩埚的内下 (见附图)

热电偶间距: 20 mm

试样腔的装置、大小和形状:



记录型式: 照相式

热重 (TG) 曲线的灵敏度:

20 mg, 50 mg, 100 mg, 200 mg, 500 mg 和 1000 mg/200 mm。

差热分析 (DTA), 热差重 (DTG) 灵敏度数据:

差热分析和热差重曲线可以从最高灵敏度 1/1 降低到 1/1.5, 1/2, 1/3, 1/5, 1/7, 1/10, 1/15, 1/20, 1/50 和 1/100。

附录二 热重 (TG), 差热分析 (DTA), 和热差重 (DTG) 同时测试的梅特尔 (Mettler) 记录热分析的技术数据。

热电偶: 铂—铂10%铑

(对于中等温度和超高温电炉能使用 NiCr—Ni 和 W—W26% Re)

热电偶的安排: 或在坩埚的底下, 或在圆柱形坩埚的中心。后一类型在试样中心放置或不放置防护罩。

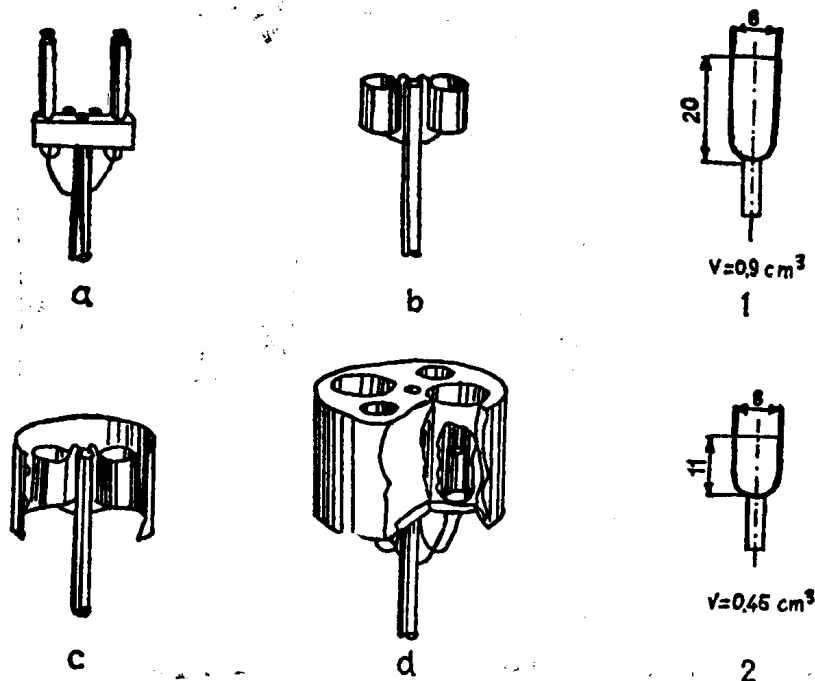
试样腔的装置:

- a. 常舅的
- b. 微舅的
- c. 微舅热重和差热分析试样腔
- d. 块状类型常舅试样腔 (见附图)

坩埚的大小和形状:

1. 0.9cm^3

2. 0.45cm^3 铂—铂铑 差热分析—热重分析法坩埚 (见附图)



记录型式：12点补偿式记录仪，同时画出温度，热重和差热分析曲线，热差重曲线。

灵敏度和测量范围：

热重 (TG) 曲线：

普通图谱：10 mg, 100 mg, 1000 mg

放大的图谱： $10 \times 1\text{mg}$, $10 \times 10\text{mg}$, $10 \times 100\text{mg}$

热差重 (DTG) 曲线：

称重范围 1 克：25, 50, 100, 250 mg/分/10 时

称重范围 0.1 克：5, 10, 20, 50 mg/分/10 时

差热分析 (DTA) 曲线：

20, 50, 100, 200, 300, 1000 微伏

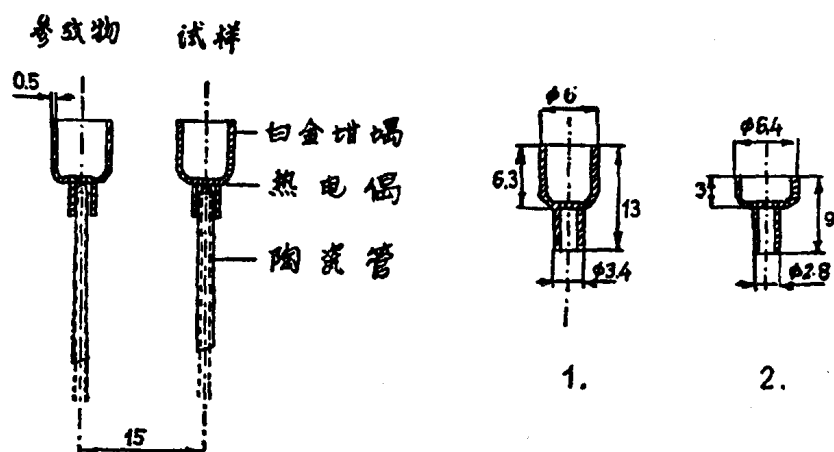
附录三 热重 (TG)，差热分析 (DTA) 和差热重 (DTG) 同时测试的沙特里斯 (Sartorius) 热重分析仪的技术资料

热电偶：铂—铂铑

热电偶的安排：插在坩埚的内下 (见附图)

热电偶间距：15mm

试样腔的装置、大小和形状：



记录型式:

热重 (TG) 曲线的灵敏度:

0.1mg, 0.5mg, 1mg, 5mg, 10mg, 50mg, 100mg (250mm)

热差重 (DTG) 灵敏度数据:

差热重 (DTG) 灵敏度可从最高灵敏度按下列比例变化: 0.01; 0.1; 1; 10; 100; (250mm)

差热分析 (DTA) 灵敏度数据:

0.1; 0.2; 0.4; 1; 2; 4; 10; 20mv

附录四 热重 (TG), 差热分析 (DTA) 和差示扫描量热法 (DSC) 及其微分曲线试验——Du Pont 900 热分析系统的技术资料

热重 (TG): NiCr—NiAl

差热分析 (DTA): 铂—铂铑 Pt—PtRh

差示扫描量热法 (DSC): 测温温度——NiCr—NiAl

测温温差——NiCr—康铜

试样腔的装置、大小和形状:

目 录

- 1 硝酸铵
- 2 铬酸铵
- 3 四苯基硼化铵
- 4 氯化钠
- 5 氯酸钠
- 6 溴酸钠
- 7 碘酸钠
- 8 醋酸钠三水合物
- 9 四苯基硼化钠
- 10 氯化钾
- 11 氯酸钾
- 12 高氯酸钾
- 13 溴化钾
- 14 溴酸钾
- 15 碘化钾
- 16 碘酸钾
- 17 高碘酸钾
- 18 四苯基硼化钾
- 19 硫酸钙二水合物
- 20 碳酸钙
- 21 草酸钙一水合物
- 22 氯化钡二水合物
- 23 硼酸
- 24 硫酸铜五水合物
- 25 四氨硫酸铜一水合物
- 26 硝酸银
- 27 硫酸锌七水合物
- 28 氯化铕
- 29 草酸铈六水合物
- 30 α -三氧化铈二水合物
- 31 醋酸双氧铈二水合物
- 32 甲酸锰二水合物

- 33 甲酸亚铁二水合物
- 34 甲酸镍二水合物
- 35 白云石
- 36 泥灰岩
- 37 瓷土
- 38 膨润土 (皂土) (匈牙利)
- 39 癸马酸
- 40 苯甲酸
- 41 尿素
- 42 缩二脲
- 43 硫脲
- 44 L-脯氨酸
- 45 四氧杂环氯化氢
- 46 乙烯二氨荒酸锌
- 47 黑炆
- 48 波兰黑炆
- 49 匈牙利褐炆 (空气中试验)
- 50 匈牙利褐炆 (氮气中试验)
- 51 砷酸二氢钠水合物
- 52 砷酸氢二钠七水合物
- 53 铬酸钾
- 54 重铬酸钾
- 55 钾明矾
- 56 醋酸钾
- 57 四苯基硼化铷
- 58 四苯基硼化铯
- 59 醋酸镁四水合物
- 60 氢氧化钙
- 61 氯化钙六水合物
- 62 醋酸铋半水合物
- 63 草酸钡半水合物
- 64 醋酸钡
- 65 醋酸铅三水合物
- 66 氢氧化胺氯化氢
- 67 四碘化汞亚铜
- 68 砷酸锌铵
- 69 草酸锌二水合物
- 70 醋酸镉二水合物

- 71 草酸镉
- 72 醋酸亚汞
- 73 醋酸汞
- 74 氯化镉
- 75 氯化钐
- 76 氯化钬
- 77 草酸锰二水合物
- 78 二氧化锰
- 79 三氧化二锰
- 80 砷酸铵锰水合物
- 81 草酸镍二水合物
- 82 六氨氯化镍
- 83 草酸钴二水合物
- 84 捷克瓷土
- 85 匈牙利多水高岭土
- 86 冰岛束沸石
- 87 合成铁铝氧石
- 88 合成水铝矿
- 89 匈牙利针铁矿
- 90 丙二酸
- 91 巴比土酸二水合物
- 92 甘氨酸(氨基醋酸)
- 93 甘氨酸替甘氨酸
- 94 二甘氨酸替甘氨酸
- 95 左型谷氨酸
- 96 N Y S T A T I N
- 97 匈牙利黑炆(空气中试验)
- 98 匈牙利黑炆(氮气中试验)
- 99 波兰黑炆(空气中试验)
- 100 波兰黑炆(氮气中试验)
- 101 氟化铵
- 102 氟化氢铵
- 103 氯化铵
- 104 溴化铵
- 105 碘化铵
- 106 碳酸铵
- 107 碳酸氢铵
- 108 草酸铵一水合物

- 109 醋酸铵
- 110 柠檬酸氢二铵
- 111 脲酸铵
- 112 醋酸锂
- 113 钨酸钠二水合物
- 114 无水碳酸钠
- 115 碳酸钠十水合物
- 116 脲酸钠一水合物
- 117 水杨酸钠
- 118 硫酸氢钾
- 119 高锰酸钾
- 120 硝酸钾
- 121 无水碳酸钾
- 122 碳酸钾1.6水合物
- 123 砷苯二甲酸氢钾
- 124 醋酸铷
- 125 醋酸铯
- 126 草酸锂
- 127 碳酸氢钠
- 128 钼酸钠二水合物
- 129 草酸钠
- 130 苯甲酸钠
- 131 碳酸氢钾
- 132 草酸钾一水合物
- 133 山梨酸钾
- 134 草酸铷一水合物
- 135 草酸铯
- 136 氢氧化镁
- 137 硝酸镁六水合物
- 138 硫酸镁七水合物
- 139 氢氧化铈八水合物
- 140 氯化铈六水合物
- 141 溴化铈六水合物
- 142 氢氧化钡八水合物
- 143 硫酸铵
- 144 硝酸锌六水合物
- 145 氯化镉2.5水合物
- 146 硝酸镉四水合物

- 147 碳酸镧六水合物
- 148 砷钼酸水合物
- 149 过钼酸二水合物
- 150 硫酸亚铁七水合物
- 151 铁铵矾
- 152 硝酸钴六水合物
- 153 碳酸钴水合物
- 154 甲酸钴二水合物
- 155 醋酸钴四水合物
- 156 四吡啶氯化钴
- 157 醋酸镍四水合物
- 158 六氨溴化镍
- 159 六氨碘化镍
- 160 四吡啶硫氰酸镍
- 161 二 α -甲基吡啶硫氰酸镍
- 162 四 β -甲基吡啶硫氰酸镍
- 163 四 γ -甲基吡啶硫氰酸镍
- 164 氯化铀
- 165 氯化铯
- 166 氯化镨
- 167 氯化铈
- 168 法国蒙脱石
- 169 匈牙利蒙脱石
- 170 罗马尼亚菱锰矿
- 171 捷克多水高岭土
- 172 匈牙利滑石
- 173 左型天冬氨酸
- 174 左型天冬酰胺一水合物
- 175 左型半胱氨酸
- 176 左型脱氨酸
- 177 马尿酸
- 178 左型羟基脯氨酸
- 179 正一苯甲酰一左型谷氨酸
- 180 右旋脯氨酸
- 181 右旋缬氨酸
- 182 左式缬氨酸
- 183 右旋果糖
- 184 右旋葡萄糖

- 185 乳粉水合物
- 186 粘液酸
- 187 茚烯
- 188 对氨基苯磺酸
- 189 α -萘酚
- 190 β -萘酚
- 191 萤光素
- 192 5,5'-二乙基巴比土酸
- 193 5,7-二氯8羟基喹哪啶
- 194 3-(β , β -二苯基乙烯-5-(β -哌啶基乙烯))-1,2,4-氧化氮茂氯化氢
- 195 P₁P'滴滴涕
- 196 邻、邻二甲基-(1-羟基-2,2,2三氯乙基)砷酸盐
- 197 苏联黑炆(空气中试验)
- 198 苏联黑炆(氮气中试验)
- 199 捷克黑炆(空气中试验)
- 200 捷克黑炆(氮气中试验)
- 201 重铬酸铵
- 202 重铬酸铵
- 203 甲酸锂水合物
- 204 甲酸钠
- 205 砷酸二氢钾
- 206 砷酸二氢钾
- 207 甲酸钾
- 208 甲酸铷水合物
- 209 甲酸铯水合物
- 210 砷酸镁铵六水合物
- 211 氢氧化镁碳酸镁三水合物
- 212 氢氧化镁碳酸镁三水合物
- 213 溴化钙二水合物
- 214 碘化钙四水合物
- 215 碘酸钙
- 216 硝酸钙四水合物
- 217 砷酸氢钙
- 218 砷酸二氢钙一水合物
- 219 醋酸钙水合物
- 220 碘酸铯
- 221 高氯酸钡
- 222 高氯酸钡